



TITLE:

# Studies on Ammonia Decomposition for Hydrogen Production over Ni Catalysts( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Okura, Kaname

---

CITATION:

Okura, Kaname. Studies on Ammonia Decomposition for Hydrogen Production over Ni Catalysts. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20389>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙1)

|  |  |    |      |
|--|--|----|------|
| 京都大学   | 博士（工学）   | 氏名 | 大藏 要 |
| 論文題目   | Studies on Ammonia Decomposition for Hydrogen Production over Ni Catalysts<br>(Ni 触媒を用いた水素製造のためのアンモニア分解反応に関する研究) |    |      |
| (論文内容の要旨)  |  |    |      |
| <p>次世代の発電デバイスである燃料電池システムの実用化と普及を考えた場合、燃料となる水素を効率的に供給できるプロセスの確立が重要となる。近年では、アンモニアを水素貯蔵媒体として用い、エネルギー消費地で水素を取り出すプロセスが支持されている。本論文では、水素製造のためのアンモニア分解触媒として、Ni を活性種とした触媒に着目した。Ni は貴金属に比べてコストが非常に低く、また卑金属の中では、最も高いアンモニア分解活性を示すことが知られている。本研究では、高い性能を示す Ni 触媒の設計・開発に加え、種々の物性評価による触媒作用の解明に取り組んだ。</p> <p>第 1 章では、アルミナ担持 Ni 触媒(Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)において、希土類元素の添加がアンモニア分解活性に与える効果について検討した。全ての担持 Ni 触媒は含浸法により調製した。添加成分として用いた希土類元素 (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) はいずれも Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の活性を大幅に向上させた。各触媒において、アンモニア分解反応阻害種である水素の脱離挙動を比較したところ、希土類元素添加触媒では無添加触媒に比べ、速やかに水素が脱離することが示唆された。これは希土類元素が水素阻害の抑制に効果的な成分であることを示している。また本章で最も高い活性を示した La 添加触媒において、前処理条件が活性に与える影響を評価し、最適な焼成および還元処理温度を明らかにした。</p> <p>第 1 章において、希土類元素が Ni 触媒のアンモニア分解活性向上に有効であったことを受け、第 2 章では希土類酸化物を担体に用いた Ni 触媒を開発し、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との比較を行った。希土類酸化物は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べ表面積が非常に小さいにも関わらず、その担持 Ni 触媒は高い Ni 分散度を示した。特に Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に匹敵する高い Ni 表面積を有しており、希土類酸化物担持触媒の中では最も優れた性能を示した。結晶構造の観察により、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は触媒調製過程で微構造が変化し、Ni 粒子の分散に有利な状態になることが明らかになった。各触媒において反応速度の水素分圧依存性および水素脱離挙動の比較を行ったところ、ほとんどの希土類酸化物が水素阻害の抑制に有効な担体として働くことが明らかになった。また Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒については、性能に最適な Ni 担持量の検討を行った。</p> <p>第 3 章では、第 2 章で最も優れた性能を示した Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の更なる活性向上を目指し、アルカリ土類金属の添加効果を検討した。Mg および Ca を添加した場合、その担持量に依らず性能は大きく低下した。一方、Sr および Ba を少量添加した場合、Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活性は大幅に向上した。Sr および Ba 添加触媒では、焼成後、アルカリ土類金属と Ni による複合酸化物の形成が確認されており、アルカリ土類金属種が Ni 粒子の近傍に存在すること、またそれにより金属 Ni との間に強い相互作用が働いていることが示唆された。アンモニア分解反応において、速度論的に遅い窒素原子の脱離過程を各触媒間で比較したところ、Sr および Ba 添加触媒は無添加触媒に比べ、窒素脱離過程がより低温で完了することが明らかになった。これより、Sr および Ba が窒素脱離の促進に効果的な成分であることが示唆された。</p> <p>第 4 章では、アルカリ金属、アルカリ土類金属、および希土類元素を含むペロブス</p> |  |    |      |

| 京都大学  | 博士（工学） | 氏名 | 大藏 要 |
|---|--------|----|------|
| <p>カイト型酸化物；<math>ANbO_3</math> (<math>A = Na, K</math>)、<math>AEZrO_3</math> (<math>AE = Ca, Sr, Ba</math>)、<math>AETiO_3</math>、<math>AEMnO_3</math>、<math>REAlO_3</math> (<math>RE = La, Sm, Gd</math>)を担体に用いた Ni 触媒について評価を行った。検討した触媒の中では、Ni/<math>AETiO_3</math> および Ni/<math>AEZrO_3</math> が比較的高い性能を示し、その活性はペロブスカイト型酸化物中の A サイトカチオンに強く依存した。特に Ni/<math>BaZrO_3</math> は既存の Ni 触媒と比べても活性が高く、窒素原子の脱離が比較的低温域で進行した。この挙動は、<math>BaZrO_3</math> 担体が有する強い塩基性に由来していると考えられる。</p> <p>第 5 章では、アンモニアを直接燃料として供給した固体酸化物形燃料電池（SOFC）における分解反応について検討を行った。電解質として酸化物イオン伝導体を用いた SOFC では、燃料極側で水蒸気が生成し、加湿条件下でアンモニア分解反応が進行する。しかし、その活性挙動について検討した例はほとんどない。そこで代表的な燃料極であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を酸化物イオン伝導体とした Ni-YSZ サーメットにおいて、水蒸気がアンモニア分解活性に与える影響を評価した。Ni-YSZ の性能は加湿によって、大きく低下したが、系から水蒸気を除くことで、緩やかに回復した。水蒸気阻害の程度は <math>H_2O/NH_3</math> 比の増加に伴い増大した一方で、反応温度の上昇に伴い減少した。加湿試験後のサンプルについて分析したところ、Ni 粒子の顕著な粗大化や酸化は認められなかった。水蒸気の解離によって生成する OH 基が、Ni 表面の活性サイトを占有したことが反応阻害の原因の一つとして考えられる。</p> <p>以上、本論文では、水素製造のためのアンモニア分解反応に対し、高い性能を有する Ni 触媒の開発、およびその活性挙動について検討を行った。本論文で見出した触媒材料や知見は、アンモニア分解反応のみならず、様々な触媒プロセスに対しての応用が期待され、今後の触媒開発の発展に寄与するものであると考えられる。</p> |        |    |      |

## (論文審査の結果の要旨)

本論文では、将来の水素キャリアとして注目されるアンモニアを取り上げ、アンモニア分解反応による水素製造に活性な Ni 触媒について検討し、高い活性を有する新規触媒の開発を行うとともに、高活性をもたらす要因を解析し明らかにしたものである。得られた成果は以下のとおりである。

(1) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒への希土類元素の添加によって、アンモニア分解活性が向上することを見出した。添加した希土類元素は反応の阻害要因となる生成水素と強く相互作用するサイトを減少させることによって、反応を促進する効果を有することを明らかにした。

(2) 希土類酸化物に担持した Ni 触媒のアンモニア分解活性を評価した結果、Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高い性能を示すことを見出した。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体は Ni 粒子の高分散化に効果的であり、また Ni 表面におけるアンモニアの水素解離過程、およびそれに続く水素脱離過程を促進させることを明らかにした。さらに、Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に少量の Sr 種または Ba 種を添加することによって、触媒活性を大幅に向上させることに成功した。

(3) アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素を含むペロブスカイト型酸化物を担体に用いた Ni 触媒の活性について検討を行った結果、Ni/BaZrO<sub>3</sub> が非常に高いアンモニア分解活性を示すことを明らかにした。これは、BaZrO<sub>3</sub> 担体の強い塩基性によって窒素脱離過程が促進されたためと考察した。

(4) 固体酸化物形燃料電池の代表的な燃料極触媒である Ni-イットリア安定化ジルコニアにおいて、水蒸気がアンモニア分解活性に与える影響を検討した。触媒性能は加湿により大幅に低下したものの、水蒸気を反応ガスから除去することで回復した。水蒸気阻害の程度は H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> 比や反応温度に強く依存し、800°C 以上では無視できることを明らかにした。

以上、本論文は、水素製造を目的としたアンモニア分解反応のための新規触媒材料の開発に関する重要な指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 10 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。